

11 ANSWER 1 OF 9 CA COPYRIGHT 2001 ACS

AN 121:217220 CA  
TI Nonlinear optical devices with orientation stability  
IN Takeya, Yutaka; Sakakibara, Taro  
PA Teijin Ltd. Japan  
SC Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 6 PP.  
CODEN: JPKXAF  
DT Patent  
LA Japanese

PAN.	CNT	1	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
				A2	19940708	JP 1992-336092	19921116

PI JP 06186599  
OS MARPAT 121:217220

AB The devices contain nonlinear optical compds. R1Ar1 CH:CH nCH:O(CN)CO2H (n = 0, 1, 2; Ar1 = C5-14 arom. group; R1 = R2R3N (hydrogen halides), R4O, R5S, CN, CO2R6, OCOR7, CONR8R9, NR10COR11, R12; R2-12 = C1-8 hydrocarbon, H) supported with Si-based sol-gel glass, in which dipole moment is oriented to the thickness direction. The devices are manufd. by mixing Si alkoxide-contg. alc. solns. with polar solvents with b.p. 100-200.degree. and the compds., then with H2O and basic catalysts, and applying vol. with 0.5-40 kV at 100-200.degree. to orient by corona poling and polymerize the Si alkoxides.

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(20) 公開特許公報 (A)

(21) 特許出願公開番号

特開平6-186599

(43) 公開日 平成6年(1994)7月8日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	特許整理番号	F	技術表示番号
G02F 1/35	G02F	9316-2K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全6頁)

(21) 出願番号 特願平4-336092

(22) 出願日 平成4年(1992)12月16日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 竹谷 豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 藤原 太郎

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 配向安定性を有する非線形光学素子

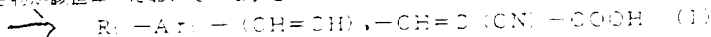
(57) 【要約】

【目的】 経時変化に対し安定性のある非線形光学素子の提供

【構成】 非線形光学特性を発現しうる化合物がケイ素からなるゾルゲルガラス担体中に含有されてなり、かつ当該化合物が該担体中において双極子モーメントの方向が膜厚方向に配向されるように含有されている非線形光学素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非線形光学特性を発現する化合物がケイ素からなるゾルゲルガラス担体中に含有されてなり、かつ当該化合物が該担体中において双極子モーメントの\*



【但し、 $n$ は、0、1または2を表す。 $A$ は、炭素数5～14の芳香族基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ は、炭素数1～4の芳香族基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $N$ で表されるアミノ基、及び、そのハロゲン化酸素基、 $R_1$ 、 $-C-$ で表されるニチル基、 $R_1$ 、 $-S-$ で表されるチオニチル基、シアノ基、 $-COOR$ 、または $-OCCOR$ で表されるエステル基、

$-C(=O)NR$ 、 $R_1$ 、 $-N(R_1)C(=O)R_2$ で表されるアミド基、 $-R_1$ で表される炭化水素基（ $R_1$ 、 $-R_2$ は、同一もしくは異なり、炭素数1～8の1価の炭化水素基、または酸素原子を表す）から選ばれる官能基である。】で表されるカルボン酸誘導体であることを特徴とする非線形光学素子。

【請求項2】 上記ケイ素からなるゾルゲルガラスが、下記一般式（II）



【但し $R^1$ は、炭素数1～4の炭化水素基を表す】で表されるシリコンアルコキシドを出発原料とするものであることを特徴とする請求項1記載の非線形光学素子。

【請求項3】 上記シリコンアルコキシドのアルコール溶液に、100℃以上200℃以下の沸点を有する極性溶媒ならびに一般式（I）で表される化合物を存在させ、これに水および塩基性触媒を添加後、100℃以上200℃以下の温度において、0.5kV以上40kV以下の電圧を印加してコロナポーリングして上記化合物を配向させ、同時に上記シリコンアルコキシド重合させることを特徴とする、非線形光学素子の製造方法。

【請求項4】 上記極性溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノンの中から選ばれる一種あるいは二種以上の混合物である請求項3記載の非線形光学素子の製造方法。

【請求項5】 塩基性触媒が、光学活性の1-フェニルエチルアミン、1- $\alpha$ -ナフチルエチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、1-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジル-1-プロパノール、1- $\alpha$ -N,N-ジメチルアミノ-1-フェニルプロピルアミンの中から選ばれる一種あるいは二種以上の混合物であることを特徴とする請求項3記載の非線形光学素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

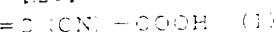
## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光情報伝送材料、光記録技術分野における短波長変換、パラメトリック発振

\* 方向が膜厚方向に配向されるように含有されている非線形光学素子において、

前記化合物が、下記式（1）

【化1】



短波長変換を主とした非線形光学素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 有機材料の非線形光学特性が既存の無機化合物に比べて大きいことが近年知られてきた。非線形光学効果とは、例えばレーザー光のような強い光電場を物質に印加した時、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの一次に比例する関係から、その大きさの二次以上の高次の効果があらわれることを示す。

【0003】 二次の非線形光学には、入射光の波長を1/2の波長に変換する第二高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。

【0004】 これらの諸特性から、大きな技術発展が期待される光データ/光情報処理や、光通信に用いられる光スイッチ、光メモリー、あるいは、光情報記憶素子として使用される可能性が高い。特に近年光記録分野では、記録符号の読み取り、あるいは書き込みの波長の短波長化が、高密度の記録を行う上で強く要望されるようになってきた。操作性、簡便性の観点から半導体レーザーが主として用いられてきているが、既存の半導体材料の組合わせでは、一般に630nmより短い波長の発光を生起することは困難であるといわれている。この観点から、ここに述べた二次の非線形光学特性を利用して、第二高調波発生により、紫外領域に近い青色発光の材料が詳しく検討され、ニオブ酸リチウム、KTP、BBOに代表される無機材料での応用が積極的に研究されている。しかしながら、無機材料は、その性能指数があまり大きくないこと、応答速度が小さい、加工性が良くない、吸湿性が大きい、安定性が低いなど、実用上の問題点が多い。

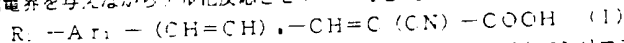
【0005】 近年、これらの無機材料に対して、2-メチル-4-ニトロアニリン（MNA）に代表される、大きい性能を有する有機化合物は、単結晶の形態で、デバイス材料への開発が行われている。しかし有機結晶は、機械的特性や耐熱性が低いことが難点となっている。一般に第二高調波発生能は、分子内での分極が大きくかつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、このように分極を増大させる上固体化の際、結晶が成長する段階で分子の配向がその分極を打ち消し合うように空間的に安定化し反転対称性の構造が優先的に形成されるため光学素子として非線形光学効果が発現しないことが多い。特に、分極の大きな働きが期待されるカルボン酸は、周知の通り2分子のカルボン酸同士が水素結

合で安定化することが知られており、この配置をとるためにカルボン酸類はそのままでは二次の非線形光学活性になることはなく、高度の分極性を利用した機能素子として用いるための大きな障害になることが多かった。かかる観点から、分子1分の双極子モーメントの活性が固体状に集合体でも残存するような工夫が種々なされているが、高い電場を印加することで、双極子の方向を揃える事が可能となる場合があり、通常コロナ放電処理として知られている。このコロナ放電処理が可能となるためには、非線形光学材料が適当な媒体に溶解、分子分散している事が必要で、ポリマーを担体としたフィルム中などに溶解して処理する事で、容易に達成出来る。

【0006】ところで、低湿合成ガラスの作製法として近年開発された、ゾルゲル法を用いて、非線形光学効果を有する有機物質をゾルゲルガラス担体中にドーブした材料を製造するという報告がある(例えば、特許公開公報 平成2-302329号)。それによると、非線形光学効果を有する有機分子を混合したシリコンアルコキシドを加水分解、ゲル化させる過程において静電場を印加することにより非線形光学有機分子が一方向に揃い、

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら該製造方法では、室温で数日間電界を与えながらゲル化反応させ\*



【但しnは、0、1または2を表す。Ar<sub>1</sub>は、炭素数5~14の芳香族基を表す。R<sub>1</sub>は、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、N-で表されるアミノ基、及び、そのハロゲン化水素塩、R<sub>4</sub>、-O-で表されるエーテル基、R<sub>5</sub>、-S-で表されるチオエーテル基、シアノ基、-CCOR<sub>6</sub>または-OCO R<sub>6</sub>で表されるエステル基、-CONR<sub>6</sub>、R<sub>6</sub>、-NR<sub>6</sub>、-COR<sub>6</sub>で表されるアミド基、-R<sub>6</sub>で表される炭化水素基(R<sub>6</sub>は、同一もしくは異なり炭素数1~8の1価の炭化水素基、または水素原子を表す)から選ばれる官能基である。】で表されるカルボン酸誘導体である。

【0013】かかる材料の合成については、例えば、特開平1-245230号に示されるように、芳香族アルデヒドと活性メチレン化合物との反応で得られるα-シアノアクリル酸化合物が該当する。カルボン酸誘導体は、酸の水素結合のために結晶化する際に対称に配置した構造となるために、一般的に結晶化されたものは二次の非線形光学特性は発現しない。従って、この酸を単純に以下に述べるゾルゲルガラス担体に溶解、分子分散させるだけでは、二次の非線形光学特性を期待できない。

【0014】近年開発されたゾルゲル法と呼ばれるガラスの合成法は従来からの千数百度という高温を要する製

\*であり、その種々の点で工業的に生産性、経済性に問題があると言わざるを得ない。静電場を印加する温度も50~80度と低く通常は長時間の処理が必要と推測される。

【0008】また、添加する有機分子は一般に溶解性が大きくなく、シリコンアルコキシド、およびアルコールへの溶解量には制限があり、非線形光学素子として、大きい性能を得ることがむずかしい。

【0009】

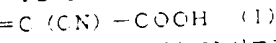
【課題を達成する手段】本発明は、以上のような問題を解決すべくなされたものであり、鋭意検討を進めた結果、ケイ素からなるゾルゲルガラス担体中に上記カルボン酸誘導体(1)で表される非線形光学材料分子が高濃度に含有されてなり、かつ加熱により生産性は高められ、さらに電界を印加することによって該分子の配向を制御し担体内で長期にわたって固定されることが認められ、本発明に到達したものである。

【0010】即ち本発明は、非線形光学特性を有する下記一般式(1)で表されるカルボン酸誘導体の双極子モーメントが、該材料を担持するゾルゲルガラス担体中に配向されていることを特徴とする配向非線形光学素子とその製造方法に関するものである。

【0011】ここで述べる非線形光学特性を有するカルボン酸誘導体としては、下記一般式(1)

【0012】

【化3】



造法と違い室温以上でシリコンアルコキシドを触媒の存在下、アルコールおよび水と反応させ、加水分解を経て縮重合させることによりガラスを与える低湿合成法である。

【0015】この方法を用いると、耐熱性に乏しい有機化合物を、加水分解反応以前のシリコンアルコキシド溶液中にあらかじめ添加することで、ガラス中に均一分散することができる。

【0016】本発明においてシリコンアルコキシドの加水分解反応は、一般のゾルゲル法に準じて行われる。

【0017】本発明の一般式

【0018】



で表されるシリコンアルコキシドとしては、R<sup>0</sup>が炭素数1~4の飽和炭化水素基であり、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランから選ばれる一種である。R<sup>0</sup>の炭素数の大きい炭化水素基を有するシリコンアルコキシドほど一般的に加水分解速度が小さくなり、R<sup>0</sup>の炭素数が5以上では生産性が低く実用的でない。アルコールは、ゾルゲル法における溶媒として用いられるものであって、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等を挙げることができ

る。

【00018】上記アルコールおよび水のシリコンアルコキシド1モルに対する添加割合は、特に制限はないが、アルコール0.2～20モル、水1～10モルである。

【00019】ゾルゲル法で添加される塩基性触媒は、シリコンアルコキシドの加水分解反応を促進し、沈澱の生成や凝析分断を防止して均質溶液を与えるにはたらきがある。かかる塩基性触媒としては、脂肪族骨格を主成分とする有機アミンが用いられる。この様なアミンとしては、光學活性であれば、更に、構造安定化に大きな寄与をする事が認められ、1-フェニルエチルアミン、1- $\alpha$ -ナフチルアミン、1- $\alpha$ -フェニル-2-メチルエチルアミン、1- $\alpha$ -フェニル-2-アミノプロパン、2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-( $p$ -ニトロフェニル)-1-3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-プロパノール、1-( $N,N$ -ジメチルアミノ)-1-フェニル-1-プロパノールアミンをあげる事が出来る。

【00021】添加量は、特に制限はないが、反応溶液が透明均質でありかつpHが9以上であることが好ましい。pHが上記範囲外にあると反応速度が小さくなり好ましくない。ところで、上記化学式(1)あるいは(1')で表される有機化合物は、極性の大きい溶媒を用いることで容易に溶解させることができる。非線形光学素子として性能を発揮するには、この非線形効果の大きい有機色素化合物をできる限り高濃度に存在させることが望ましい。ゾルゲル法における出発物質であるシリコンアルコキシドは、極性があまり大きくなく、該化合物を高濃度溶解することはむずかしい。

【00022】一方、ゾルゲル法では加水分解反応が進行しさらに縮重合が進みガラス体が生成する際、系内に存在する水アルコールが蒸発していくが、ガラス体の表面と内部で揮発成分の濃度が異なると応力が生じるため、亀裂・破壊・細片化がおこってしまうことがある。このような欠陥のないガラスを製造する際に、水よりも沸点の高い極性溶媒を添加することが効果的である。水より小さい表面張力を有する該極性溶媒が、水の蒸発後も反応系内に存在することにより、生成するガラス体の表面層に生ずる引っ張り応力は弱められ、欠陥のないガラス体が得られる。すなわち、極性溶媒を添加することにより、有機色素化合物を高濃度に、シリコンアルコキシド溶液中に溶解させ、かつ欠陥のない非線形光学素子を製造するのに非常に有効である。

【00023】本発明で用いる極性溶媒としては、有機色素化合物を高濃度に溶解し、かつシリコンアルコキシド、アルコールおよび水と相溶し、さらにまた欠陥の生じないガラス体を得られればよく、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノンから選ばれる一種または二種以上の混合物であ

る。

【00024】添加量としては特に制限はないが、シリコンアルコキシド1モルに対して0.1～10モルであり、好ましくは0.5～5モルである。0.1モルより少ないと有機化合物を十分に添加できずガラス体にも欠陥を生じやすくなる。また10モルを超えるとガラス体の生成速度が小さくなり生産性が低くなってしまふ。

【00025】シリコンアルコキシドにアルコール・極性溶媒ならびに有機化合物を添加した溶液に、水および塩基性触媒を加えると加水分解及び縮重合反応が起こる。その際、加熱することにより反応は促進され、アルコール、水、極性溶媒の順で系内より蒸発、除去され、透明なガラス体を生産性よく効率的に得ることができる。加熱温度は添加した有機化合物の融点あるいは分解温度にもよるが、用いる極性溶媒の沸点付近でかつ有機化合物の融点付近がそれ以下の温度であることが望ましく、100℃～200℃の範囲で選ばれる。それ以下の温度では極性溶媒がガラス担体に大量に残存してしまい、一方、200℃を超えると有機色素化合物の一部が、昇華したり分解、変成することがあり好ましくない。

【00026】上記方法を実施するにあたり、非線形光学活性な化合物の双極子モーメントの方向をガラス体の内部で揃えるために、直流電場を印加することが好ましい。この高電場の印加方法としては、ポリマー担持体が有効に帯電すればよく、各種の方法が考えられるが、コロナ放電による方法を用いると容易に達成することが可能となる。コロナ放電とは、図1に示した通り平板状電極15と針状電極12との間に、直流電源11により高電圧、例えば1kV以上、好ましくは5～12kVの電圧を印加して、コロナ放電を発生させ、該ガラス体13を帯電させるものである。

【00027】この時の現象としては、空気中の分子がイオン化して、平板電極の方向にイオンが飛翔し、結果的にガラス担持体にイオンが多数蓄積され、上部電極とガラス担持体表面とが電位が等しくなるまで放電が継続することになる。この間、担持体表面13と平板電極15の間には、印加した電位差が生じており、担持体中の非線形光学材料の有機化合物は電場と平行にその双極子モーメントが保持されることになる。即ち、ガラス担持体膜厚方向に、配向が揃う形になる。

【00028】コロナ放電により有機分子の配向を揃え、対称中心を破して第二高調波発生を行っている例として、ポリマーを担体として、デスパーレッド1(DisperseRed 1)と呼ばれるアゾ系色素を分散させた例、あるいは、 $p$ -ニトロアニリンを分散させた例がある。それらは例えば、雑誌オプトロニクス(1990年)、3号、125頁に記載の、妹尾巖らの「高分子非線形光学材料」、あるいは、雑誌O-PLUS E(1990年)12月号、129頁に記載の佐々木啓介の「ポリマーの光導波路への応用」等に詳細に解説されている。

【0030】更に、本方法の如く光学特性アミンを用いる事で、もともと分子オーグでの非線形性が高いと期待されている化合物(1)のカルボン酸の空間的配置が、その双極子を揃う方向を取り易くなり、更に上述のコロナ放電の配向効果があり規則性が顕著に良好となる事が期待できる。

【0030】ここに述べられる通り、ポリマーを担体とする試みは、既に公知の知見であるが、この隣有機分子の配向は揃うもののポリマーの自由空間容積が時間と共に変化し、その結果有機分子はその空間内で配向を逐次消失し結果的に非線形性が減少する事が認められる。

【0031】一方、本発明に述べたゾルゲルガラスは、高分子材料のもつ自由容積空間の変化に対応する挙動が抑制される。これは、まずゾルガラスの形成が縮重合反応の完全な3次元架橋を基本構造にもち、ゾルゲルガラスへの変化でこの架橋過程が更に促進する為にミクロの空間が、ほぼ固定される状態になるためであろうと考えられる。このような形態変化への安定化はガラス中に分散して配向された有機分子の形態を保持するために非対称性が保持し、結果的に非線形特性の経時変化が大幅に抑制される事となり本発明に到達したものである。

【0032】このコロナ放電においては、一方の極は、必ずしも針状である必要性がなく、線状でもここに示した目的に合致するもので、むしろガラス担持体に均等な電場の印加が効果的に発現するために、より望ましい場合もある。

【0033】分子の配向の確認は、上記コロナ放電したガラス担持体を回転させながら、入射光の偏光の方向を変化させて、二次の高調波を観測することでも確認できるし、あるいは、電子スペクトルの測定を偏光の方向依存性を測定することで、確認できる。

【0034】以下、実施例により本発明を詳述する。

【0035】

【実施例1】有機色素分子として5-（4-ジメチルアミノフェニル）-2-シアノペンタジエノン酸0.5gを、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)2.2gとともにテトラエトキシラン6.3gとエタノール1.4gの混合液に添加し攪拌、溶解させた。これに、水2.3g、S-(+)-1-フェニルエチルアミン2.0gを加えたのち、これを1分間2000回転のスピンコーターで製膜し、ガラス基板上に作成した。このガラス基板を室温で10分間放置後、図1に示すような平板電極の上に置き、片側の線状電極の下5mmのところに静

置して150℃に加熱しながら、10kVの電界を印加した。この状態での電界印加時間は、60分でコロナ放電を行った。得られた試料をNd:YAGレーザーの1.06μmの波長の基本光を入射し、緑色に発光する波長0.53μmの第二高調波を測定したところ、ボーリング終了直後から、700時間経過後も出力強度の低下は全く見られず、経時変化のない極めて安定な第二高調波が観測された。メーカーフリンジ法により求めた水晶を基準試料とした第二高調波発生強度は10pm/Vであった。

【0036】

【実施例2】有機色素分子として、2-シアノ-5-（4-メトキシフェニル）-ペンタジエノエート0.5g、極性溶媒としてシクロヘキサン2.5g、光学活性の1-フェニル-2-アミノプロパン0.5gを用いて実施例1と同様に行ったところ、強度5pm/Vの第二高調波が観測された。そして出力強度の経時変化は見られなかった。

【0037】

【実施例3】2-シアノ-4-メトキシフェニルプロパノン酸1.5g、1-アミノ-2-プロパノール1.0gを用いる以外は上記と同様に実施した。140℃に加熱しながら1kVの電界を印加しコロナ放電を行ったところ、強度2pm/Vの第二高調波が観測され、出力強度の経時変化も見られなかった。

【0038】

【比較例1】ビスパースレッド-1 0.5gをメチルイソブチルケトン40gとともにポリメチルメタクリレート(PMMA)10gに添加し、これを1分間に2000回転のスピンコーターで製膜してガラス基板上に作成した。このガラス基板をPMMAのガラス転移温度近辺の95℃に加熱しながら10kVの電圧を印加して、上記と同様にコロナボーリングを行い、第二高調波を測定したところ発生強度はボーリング直後は6pm/Vであったが、700時間経過後には強度は3.2pm/Vに大幅に減少した。

【図面の簡単な説明】

【図1】コロナ放電の概略を示す。

【符号の説明】

- 11 高電圧電源
- 12 フライアー
- 13 担持体
- 14 基板
- 15 平板電極

(註：)

